

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288624

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl. D01F 9/127
 B01J 23/755
 C01B 3/00
 // C01B 31/02

(21)Application number : 2000-102358

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 04.04.2000

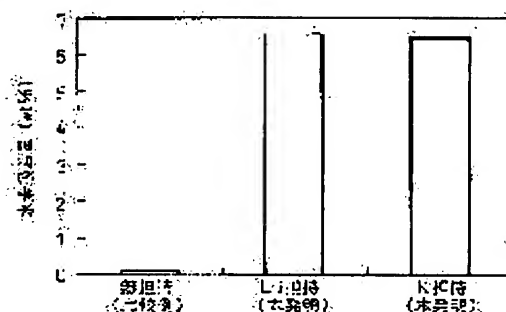
(72)Inventor : ITO YUSUKE
 ISHIKIRIYAMA MAMORU

(54) CARBON NANOFIBER AND HYDROGEN-ABSORBING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon nanofiber suitable as an absorbing material capable of absorbing hydrogen in an amount required for practical application without requiring cooling and pressurizing, and further to provide a hydrogen-absorbing material by using the carbon nanofiber.
SOLUTION: This carbon nanofiber having laminated carbon net faces of six-membered rings contains many laminated regions having different orientations to the fiber axis, and carries Li or K in the interior. The hydrogen-absorbing material comprises the carbon nanofiber.

図7



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-288624

(P2001-288624A)

(43)公開日 平成13年10月19日(2001.10.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート ⁸ (参考)
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 G 0 4 0
B 0 1 J 23/755		C 0 1 B 3/00	B 4 G 0 4 6
C 0 1 B 3/00		31/02	1 0 1 F 4 G 0 6 9
// C 0 1 B 31/02	1 0 1	B 0 1 J 23/74	3 2 1 M 4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-102358(P2000-102358)

(22)出願日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 伊藤 祐介

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 石切山 守

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

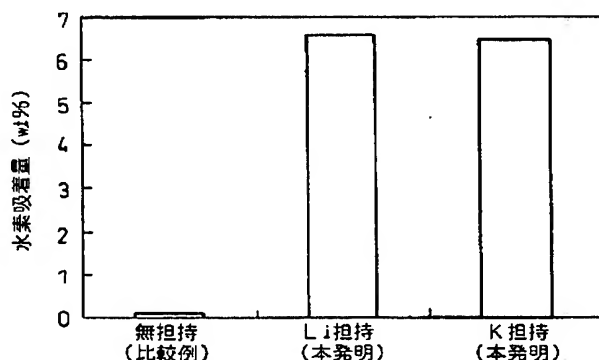
(54)【発明の名称】 カーボンナノファイバーおよび水素吸蔵材

(57)【要約】

【課題】 冷却や加圧を必要とせず、実用化に必要な量の水素を吸蔵できる吸蔵材に適したカーボンナノファイバーおよびそれを用いた水素吸蔵材を提供する。

【解決手段】 六員環炭素網面が積層されて成るカーボンナノファイバーにおいて、ファイバー軸に対する配向が異なる多数の積層領域を含み、内部にL i またはKが担持されているカーボンナノファイバー。このカーボンナノファイバーから成る水素吸蔵材。

図 7



【特許請求の範囲】

【請求項1】 六員環炭素網面が積層されて成るカーボンナノファイバーにおいて、ファイバー軸に対する配向が異なる多数の積層領域を含み、内部にLiまたはKが担持されていることを特徴とするカーボンナノファイバー。

【請求項2】 請求項1記載のカーボンナノファイバーから成ることを特徴とする水素吸蔵材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、航空機等の移動媒体に搭載する軽量・小型の水素貯蔵材に適したカーボンナノファイバーおよびそれを用いた水素吸蔵材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車搭載用の水素貯蔵材として、活性炭素繊維や水素吸蔵合金が知られているが、貯蔵材の単位質量当たりの水素吸蔵量あるいは単位体積当たり取り出せるエネルギーが不十分であり、実用化には至っていない。すなわち、活性炭素繊維の場合は、20 MPa～60 MPaの高圧下において6～8wt%の水素を吸蔵でき、そのときに取り出せるエネルギー密度は10～30 K g H₂ / m³である。また、水素吸蔵合金の場合は、常圧下において水素吸蔵量は2wt%であり、取り出せるエネルギー密度は35 K g H₂ / m³程度である。これらの吸蔵材を用いて実用的な航続距離を確保できる量の水素を貯蔵するには、貯蔵材の重量および体積を極めて大きくする必要がある。

【0003】典型的には、自動車搭載用の実用的な水素貯蔵材としては、水素吸蔵量6.5wt%以上、エネルギー密度62 K g H₂ / m³以上が必要であると見積もられている。このような要請に応えるため、軽量で、水素に対して理想的な吸着構造を有すると考えられる繊維状形態の炭素系吸着材を改良すべく、これまでに種々の提案がなされている。例えば、特開平10-72201号公報には、カーボンナノチューブにPtまたはPdを担持させて、水素分子から水素原子への分離を促進し、冷却かつ加圧下で吸着・吸蔵させて水素原子を多孔質構造の内部まで入り込ませることにより、吸蔵量を高めた水素貯蔵方法が開示されている。

【0004】しかし、上記提案の方法では、冷却および加圧するための装置を必要とするため、これらを含めた貯蔵装置全体としての重量および体積が大きくなり、実

用化には更に改良が必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、冷却や加圧を必要とせず、実用化に必要な量の水素を吸蔵できる吸蔵材に適したカーボンナノファイバーおよびそれを用いた水素吸蔵材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のカーボンナノファイバーは、六員環炭素網面が積層されて成るカーボンナノファイバーにおいて、ファイバー軸に対する配向が異なる多数の積層領域を含み、内部にLiまたはKが担持されていることを特徴とする。

【0007】また、本発明は、上記のカーボンナノファイバーから成る水素吸蔵材をも提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明者は、ファイバー軸に対する配向が異なる多数の積層領域を含む乱層構造のカーボンナノファイバーにLiまたはKを担持させると、特定の温度域において水素吸着量が顕著に増加することを見出して本発明を完成させた。このように顕著に水素吸着量が増加する機構は、必ずしも未だ明らかではないが、主として下記(1)～(3)の機構によるものと考えられる。

【0009】(1)積層領域毎にファイバー軸に対する配向(傾斜角)が異なる乱層構造を有するので、積層領域間で隣接する六員環炭素網面同士が不連続になっている切れ目があり、この切れ目が侵入口となって水素の拡散および貯蔵が促進される。

(2)更に、担持されているLiまたはKが触媒的に作用することによって、水素分子のH-H結合が解離し、容易にC-H結合を形成し、水素が原子として吸着される。すなわち、本発明のカーボンナノファイバーによる水素の吸着は、物理吸着のみによるものではなく、むしろ化学吸着の寄与が大きい。

【0010】(3)積層領域間に切れ目が存在することによって、積層構造内部へのLiあるいはKの侵入も促進され、カーボンナノファイバーの表面のみでなく内部も有効な化学吸着サイトとして機能する。カーボンナノファイバーは繊維状形態炭素の一種である。繊維状形態炭素は、繊維径により下記の3種類に分類される。

【0011】

繊維状形態炭素の種類

炭素繊維 (カーボンファイバー)

(carbon fiber)

カーボンナノファイバー (繊維状炭素)

(carbon nanofiber, carbon filament)

カーボンナノチューブ

(carbon nanotube)

繊維径

数μm以上

(通常、10μm程度)

10nm～1000nm程度

(通常、数十nm～数百nm)

1nm～数nm

(曾根田靖「カーボンナノファイバーによる水素吸蔵」NIREニュース1998年12

月 (<http://www.aist.go.jp/NIRE/publica/news-98/98-12-1>) を参照)。

【0012】炭素繊維（カーボンファイバー）は肉眼で形態が識別できる繊維の形状を持っているが、他の繊維形状炭素は極めて微小なため肉眼では形態を識別できず微粉末のように見える。炭素繊維は一般に有機高分子繊維を炭化することにより得られる。繊維形状炭素を含めて炭素材料は、炭素が平面的な六員環炭素網面（以下、単に「炭素網面」と呼ぶ）を形成しているため、異方性の強い層状結晶となっている。種々の性質も炭素網面の配向により大きく影響されるので、炭素網面の配向の様式は組織（テクスチャー：texture）と呼ばれ、材料の性質を規定する重要な特徴として扱われている。

【0013】炭素繊維は、炭素網面が繊維軸（繊維長手方向）に平行に配向しており、配向の様式は繊維軸に対して放射状、ランダム、同心円状等の組織に分類される。カーボンナノチューブは、上記のように最も微細な繊維形状炭素であり、最小の繊維径は1nmであり、フラーレン（ C_{60} ）分子1個の直径に相当し、炭素原子の幾何学的な配置からそれより細い繊維は実在しない。すなわち、最小のカーボンナノチューブは、球状のフラーレン分子を輪切りにして、2つの半球を繋ぐように炭素原子を増やしていったものと言える。繊維径の異なる複数のナノチューブが入れ子になった多層ナノチューブも知られているが、その場合でも繊維径は数nm程度と非常に細い。炭素網面は繊維軸に平行に配向しており、配向の様式は繊維軸に対して同心円状の組織である。カーボンナノチューブは、炭素電極を用いたアーク放電により合成する方法が一般的であるが、金属微粒子触媒を用いて炭化水素ガスを熱分解して合成した例も報告されている。

【0014】本発明が対象とするカーボンナノファイバーは、炭素繊維とカーボンナノチューブの中間の繊維径を持つ繊維形状炭素であり、上記のように繊維径10～1000nm（1 μ m）であり、繊維長は数 μ m程度で、合成条件によって寸法が異なる。カーボンナノファイバーの製造は、炭素原料としてエチレン等の炭化水素ガスや一酸化炭素を用い、鉄やコバルト等の金属触媒上に気相の熱分解により成長させることにより行う。カーボンナノファイバーの組織は、繊維軸に対する炭素網面の配向が、平行、垂直、傾斜の3種類が知られている。特に、炭素網面が繊維軸に対して垂直または傾斜している組織はカーボンナノファイバーに特有で、他の繊維形状炭素では見られないものであり、炭素網面から成る積層構造の端面が繊維の外表面に並んで露出しているため、他の炭素材料に比べて水素吸蔵能が高い。

【0015】しかし、上記従来の垂直配向あるいは傾斜配向の組織でも、水素吸蔵に実質的に寄与するのは、積層構造の端面が表出している繊維外表面のみであった。これに対して本発明のカーボンナノファイバーは、繊維

軸に対する配向（傾斜角）が異なる多数の積層領域間の切れ目が水素の侵入口となるので、繊維内部への水素の拡散および貯蔵が格段に促進され、従来のカーボンナノファイバーに比べて吸蔵量が顕著に向上する。

【0016】上記の吸蔵機構は基本的に水素の物理吸着によるものであるが、本発明のカーボンナノファイバーにおいては、単に物理吸着のみによるのではなく、むしろ化学吸着による寄与が大きいと考えられる。すなわち、前述したようにカーボンナノファイバー内部でLiまたはKの触媒的作用によって、水素分子のH-H結合の解離とC-H結合の形成が促進され、大きな吸蔵量が実現される。

【0017】その際、積層領域間の切れ目からLiあるいはKが内部へ侵入し、カーボンナノファイバーの表面から内部まで有効な化学吸着サイトとして機能する。以下、添付図面を参照し本発明を実施例により詳細に説明する。

【0018】

【実施例】本発明のカーボンナノファイバーを、触媒を用いた気相熱分解法により以下の手順で製造した。

（1）触媒粉末の作製

気相から熱分解によりカーボンナノファイバーを成長させる核となるナノサイズの触媒微粒子を含浸法により作製した。

【0019】出発原料として、 Fe_2O_3 粉末（平均粒径0.1 μ m）、 $Ni(NO_3)_2$ 粉末（平均粒径0.1 μ m）および $Cu(NO_3)_2$ 粉末（平均粒径0.1 μ m）を、 $Fe:Ni:Cu=90:5:5$ （質量比）となる配合比で秤量した。これらの粉末をイオン交換水中に混合し、3時間攪拌した後、大気中で120℃に加熱する乾燥処理により水分を完全に除去して混合粉末を得た。脱硝酸のために、乾燥後の混合粉末を大気中で300℃×3時間焼成した。これにより微粉末状の複合金属触媒が得られた。なお、本実施例では上記のように含浸法により触媒を作製したが、共沈法によって作製することもできる。

【0020】（2）カーボンナノファイバーの作製

電気炉加熱式の横置型石英製反応管（直径 ϕ 9mmまたは ϕ 20mm、長さ200mm）の底面上に、上記の複合金属触媒微粉末を敷き詰めた。反応管の一端から、反応ガスとして一酸化炭素（CO）50%+水素（ H_2 ）50%の混合ガス（流量比：CO/ H_2 = 20/20ml/min）を導入し、反応管の他端を開放状態にして排気した。混合ガスを流し続けながら100℃で30分熱処理した後、600℃まで昇温し、3時間以上保持した。電気炉の電源を切って室温まで放冷した後、粉末状の生成物を取り出した。得られたカーボンナノファイバーの収量は下記のとおりであった。

【0021】

触媒の量	反応管直径	収量
0.3g	φ9mm	0.4g
0.3g	φ20mm	0.5~0.9g
1g	φ9mm	0.7~0.8g

φ20mmの反応管を用い、触媒粉末量を0.3gとした場合に最大で触媒量の3倍のカーボンナノファイバー収量が得られた。

【0022】得られたカーボンナノファイバーを透過電子顕微鏡（倍率10,000倍）で観察してファイバー形状を調べた。触媒粒子の表面からカーボンナノファイバーが蛇行して成長していた。カーボンナノファイバーの直径は触媒粒子の直径によって種々異なっていた。直径100nm程度の触媒粒子の表面に成長したカーボンナノファイバーは、繊維径100nm程度、長さ1μm程度であった。

【0023】更にカーボンナノファイバーの内部構造を調べるために、高倍率（800,000倍）で透過電子顕微鏡観察した。観察された内部構造の典型的な一例を図1に示す。触媒粒子の表面に最初に生成した炭素網面（グラフェン）は、湾曲した粒子表面の位置によって配向の向きが異なっており、その上に炭素網面が積層することでファイバーが成長する結果、炭素網面の配向が異なる多数の積層領域の集合体としてカーボンナノファイバーが形成されている。

【0024】図2（1）に、断面組織を模式的に示す。触媒粒子Sの表面に成長したカーボンナノファイバーは、平行な線分で示した炭素網面の配向が異なる持つ多数の積層領域Aの集合体であり、隣接する積層領域A間は炭素網面が不連続で切れ目Gが存在する。図2（1）の部分Pを拡大して図2（2）に示す。上記のような乱層構造とすることにより、図2（2）に示したように、水素分子のH-H結合が解離して形成された水素原子Hが、切れ目Gから侵入して各積層領域Aの炭素網面間に入り込み吸着される。水素分子の解離は、後に説明する含浸処理により担持したLiまたはKの触媒的作用により行われる。

【0025】（3）純化处理

作製したカーボンナノファイバーから触媒、炭素不純物を除去し純度を高めるために、塩酸（HCl）による純化处理を行った。まず、残留触媒を除去するために、カーボンナノファイバーをHCl水溶液（濃度3.5%）に48時間浸漬した。

【0026】次いで、濾過により溶液から粉末状固形分を分離し、純水で洗浄した。最後に、塩素および炭素不純物を除去するために、窒素ガス雰囲気中で500℃×2時間の熱処理を行った。上記の純化处理により27%の重量減少があった。これが全て残留触媒の除去分であるとすると、約80%の触媒が除去されたと見積もられる。

【0027】（4）LiまたはKの含浸処理

純化处理後のカーボンナノファイバーにLiまたはKを担持させるために、下記手順で含浸処理を行った。100ccのイオン交換水に0.5gのカーボンナノファイバーと質量比でLi/CまたはK/C=1/10となる量のLiNO₃またはKNO₃を混合し、攪拌を3時間行った。

【0028】次いで、大気中で120℃に加熱する乾燥処理により水分を完全に除去して混合粉末を得た。最後に、脱硝酸のために、上記乾燥後の混合粉末を大気中で300℃×3時間焼成した。以上の工程により、LiまたはKを担持した乱層構造のカーボンナノファイバーが得られた。

【0029】上記作製した本発明のカーボンナノファイバーについて、水素吸着脱離試験を行った。なお、比較のために、LiおよびKの含浸処理を行わない以外は上記と同じ処理により作製したカーボンナノファイバーについても同様に試験した。試験は、図3の降温→昇温サイクルで行った。すなわち、まず真空中（1×10⁻²mbar）で室温から700℃まで昇温して30分保持し、その時点で水素を導入して1気圧としてから密封状態で更に30分保持した後に、10℃まで降温して30分保持した後に再度700℃まで昇温した。図中で太線で示した降温→昇温過程において試料の重量を示差熱天秤により逐次測定した。

【0030】図4、図5、図6に、無担持（比較）、Li担持、K担持のカーボンナノファイバーについての測定結果をそれぞれ示す。図4に示した無担持の場合は、降温時200℃から重量の増加が始まり、昇温時200℃から重量が減少し始めた結果、ヒステリシスが形成された。初期重量に対する重量増加分はカーボンナノファイバーの重量に対して0.1wt%に過ぎず、水素の物理吸着によるものなのか、水分等不純物の吸着によるものなのかは不明である。なお、試験前にカーボンナノファイバーに吸着されていた水分等の脱離による重量減少は、測定開始前の700℃保持中に完了している。

【0031】図5に示したLi担持の場合は、降温後の昇温過程において400℃で顕著な吸着ピークが現れた。このときの初期重量に対する重量増加分は6.6wt%であった。この重量増加分が実質的に水素吸着量に相当する。図6に示したK担持の場合は、降温後の室温保持中に顕著な重量増加が現れた。このときの初期重量に対する重量増加分は6.5wt%であった。

【0032】Li担持およびK担持による吸着ピークはそれぞれ異なる温度で生じているため、LiまたはKの存在による化学吸着によるものと考えられる。すなわち、無担持のカーボンナノファイバー自体による物理吸着のみでは、水素分子のH-H結合が強く、吸着に必要なC-H結合の形成が困難であったが、LiまたはKを担持するとLiまたはKが触媒的に作用して水素分子の

H-H結合が解離し、容易にC-H結合が形成されて水素が原子状で吸着され、吸着量が顕著に増加したものと推察される。

【0033】上記の無担持（比較例）、本発明によるLi担持およびK担持の場合の水素吸着量を比較して図7に示す。本実施例で得られた水素吸蔵量6.6wt%および6.5wt%は、それ自体でも自動車搭載用の要求水準である6.5wt%以上を満たす画期的な結果であるが、試験対象としたカーボンナノファイバーの精製率を考慮すると、更に高い水素吸蔵量が達成され则认为られ

る。

【0034】すなわち、本実施例において作製したカーボンナノファイバーは、実験室的に簡略な純化処理を行っているので、精製率が50%程度であったため、水素吸着量がカーボンナノファイバー重量の6.5wt%程度であった。しかし、本発明を適用して工業的に高純度のカーボンナノファイバーを製造すれば、水素吸着量は10wt%を超えると見積もられ、自動車搭載用として要求される6.5wt%をはるかに超える高い水準の水素吸蔵量が達成され则认为まれる。

【0035】このように本発明によるカーボンナノファイバーは加圧を必要とせず常圧下で高い水素吸蔵量が得られる。特に、K担持した本発明のカーボンナノファイバーは、常温で高い水素吸蔵量が実現でき、実用上極めて有利である。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、冷却や加圧を必要とせず、実用化に必要な量の水素を吸

蔵できる吸蔵材に適したカーボンナノファイバーおよびそれを用いた水素吸蔵材が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のカーボンナノファイバーの微細構造を示す倍率800,000倍の透過電子顕微鏡写真である。

【図2】図2(1)および(2)は、(1)本発明のカーボンナノファイバーの微細構造を模式的に示す断面図および(2)その一部を拡大して模式的に示す断面図である。

【図3】図3は、水素吸着脱離試験を行う昇温・降温過程を示すグラフである。

【図4】図4は、比較として無担持のカーボンナノファイバーの水素吸着脱離試験の結果を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明によるLi担持カーボンナノファイバーの水素吸着脱離試験の結果を示すグラフである。

【図6】図6は、本発明によるK担持カーボンナノファイバーの水素吸着脱離試験の結果を示すグラフである。

【図7】図7は、無担持（比較例）、Li担持（本発明）およびK担持（本発明）のカーボンナノファイバーについて、水素吸着量のピーク値を比較して示すグラフである。

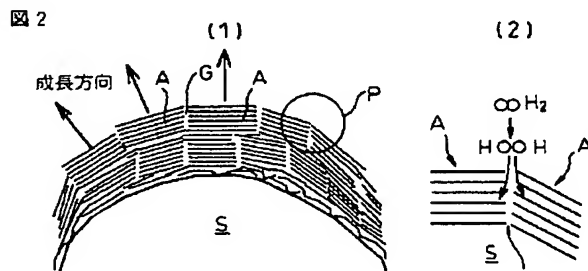
【符号の説明】

S…触媒粒子

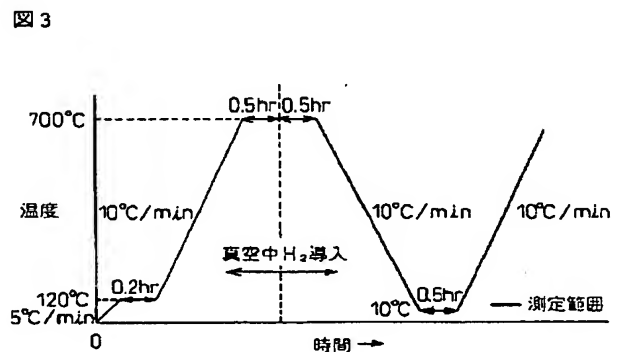
A…個々の積層領域

G…積層領域間の切れ目

【図2】

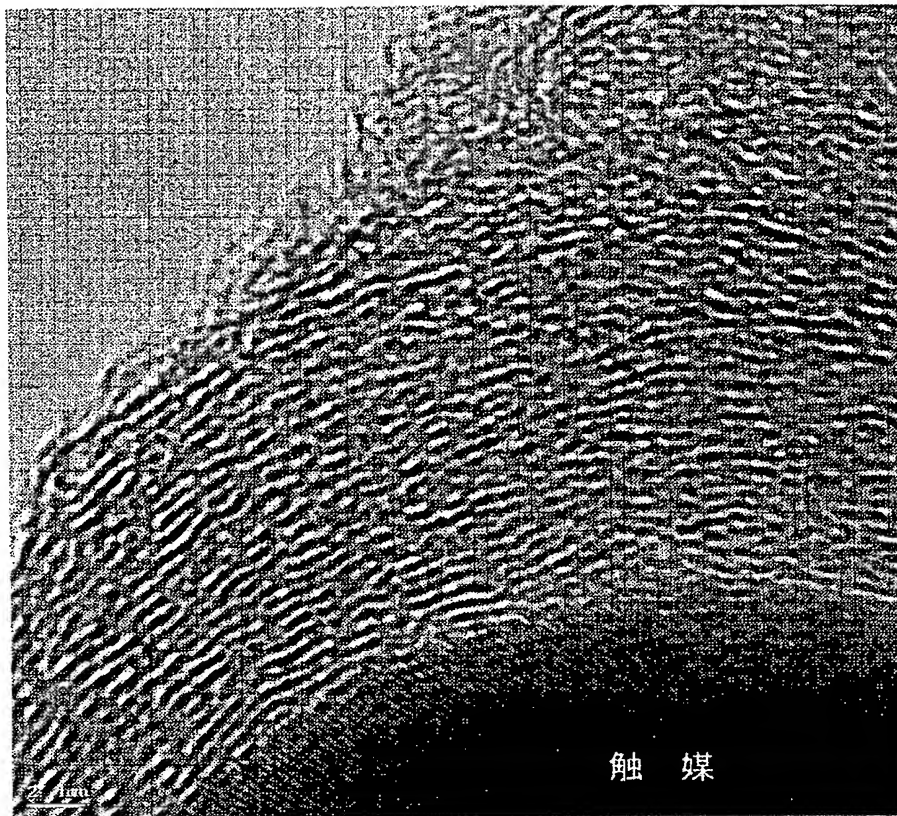


【図3】



【図1】

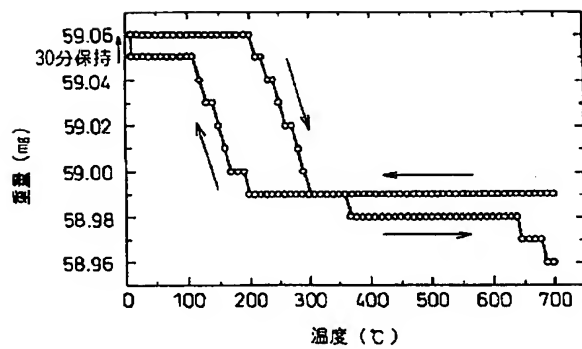
図1



2nm

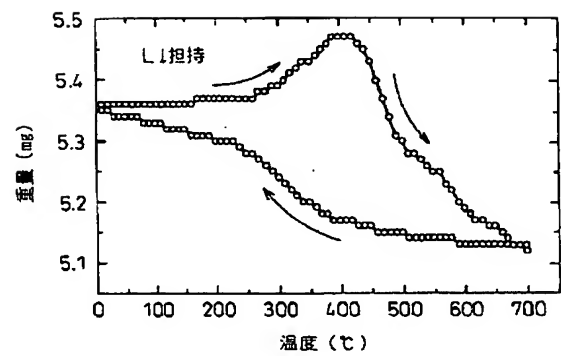
【図4】

図4

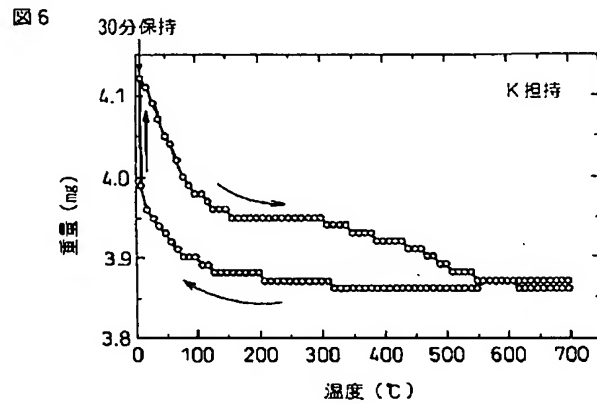


【図5】

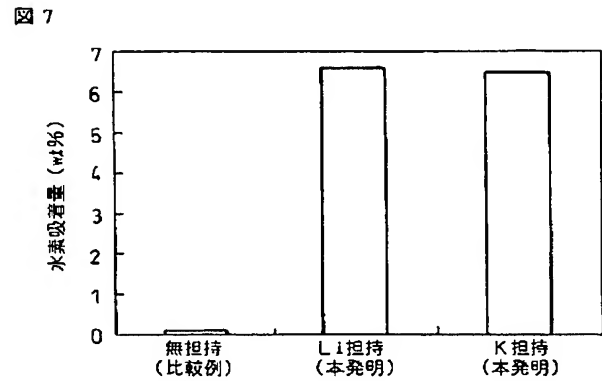
図5



【図6】



【図7】



フロントページの続き

F ターム (参考) 4G040 AA42
 4G046 CA00 CB08 CC06
 4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B
 BC31A BC31B BC66A BC66B
 BC68A BC68B CB81 EA01Y
 FA01 FB07 FB36
 4L037 AT02 CS03 FA02 FA05 PA06
 PA17 UA20